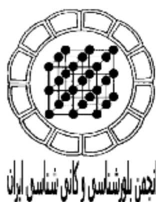
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال سی‌ام، شمارهٔ دوم، تابستان ۱۴۰۱، از صفحهٔ ۳۴۳ تا ۳۵۶



مشخصه‌های ساختاری، فوتولیزوری و مغناطیسی نانوکامپوزیت هوا ژل گرافن/فریت بیسموت

سیده معصومه موسوی، مرتضی زرگر شوشتری*، سید ابراهیم موسوی قهفرخی

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۷/۷، نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۹/۱۴)

چکیده: در این پژوهش، نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت به‌روش گرمابی تهیه و ویژگی‌های فوتولیزوری و مغناطیسی آن بررسی شد. هواژل نانو کامپوزیت‌ها با غلظت mg/ml ۴ برای اکسید گرافن و با غلظت‌های ۰/۲ و ۰/۵ و ۱mg/ml برای فریت بیسموت تهیه شد. بررسی‌های فازی و ساختاری بر پایه پراش پرتوس ایکس (XRD) و طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) تأیید کننده تشکیل فریت بیسموت با ساختار سه‌گوشی R از نوع پروسکایت و احیاء شدن اکسید گرافن است. تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) ساختار متخلخل هواژل گرافن را به‌خوبی نشان داد. تصویرهای میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM) تأییدی بر کامپوزیت شدن ذرات فریت بیسموت در ساختار هواژل گرافن بودند. گاف انرژی نمونه‌ها با بررسی نتایج طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) محاسبه شد. نتایج به دست آمده از مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) نشان دهنده کاهش مغناطش اشباع ذرات فریت بیسموت پس از کامپوزیت شدن با هواژل گرافن است. میزان تجزیه رنگ آبی متیل توسط ذرات فریت بیسموت و هواژل‌های نانوکامپوزیت‌های گرافن/ فریت بیسموت با طیف‌سنج UV-Vis بررسی شد. بهترین عملکرد فوتولیزوری مربوط به‌نمونه هواژل گرافن/ فریت بیسموت با مقدار فریت بیسموت mg/ml ۰/۵ است.

واژه‌های کلیدی: *هواژل گرافن؛ فریت بیسموت؛ گرمابی؛ آبی متیل؛ نانو کامپوزیت.*

مقدمه

فریت‌ها از مهم‌ترین دسته ذرات مغناطیسی هستند. آن‌ها به‌مواد مغناطیسی بسیار مفید در حوزه‌های مختلف صنعت و فناوری تبدیل شده‌اند. ویژگی‌های فریت‌ها در اندازه نانومتری متفاوت از حالت توده ماده است [۱]. فریت بیسموت، $BiFeO_3$ یا به اختصار BFO، را می‌توان تنها اکسید چندفرویی دانست که در دمای محیط دو ویژگی مغناطیسی ضعیف و فروالکتریکی قوی را هم‌زمان از خود نشان می‌دهد. فیزیک غنی و کاربردهای فراوان این ماده در زمینه‌های ذخیره اطلاعات، حسگرها و حافظه‌های الکترومغناطیسی باعث شده است تا پژوهش‌های بسیاری در سراسر دنیا برای بهبود کارایی و رفع مشکلات موجود بر سر راه کاربردی شدن این ماده (ویژگی‌های مغناطیسی ضعیف و مقاومت ویژه الکتریکی پایین) انجام شود. $BiFeO_3$ با وجود مشخصه‌های مغناطیسی ضعیف، دارای ویژگی‌های فوتولیزوری خوب و قابل ملاحظه‌ای است [۲]. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های بسیاری پیرامون فعالیت فوتولیزوری فریت بیسموت، $BiFeO_3$، انجام شده است. گاف نوار انرژی فریت بیسموت حدود ۲/۲ تا ۲/۸ الکترون‌ولت گزارش شده است که با جذب نور مرئی فرآیند فوتولیزوری؛ انجام می‌شود. نانوذرات BFO فعالیت فوتولیزوری خوبی در گستره نور مرئی نشان می‌دهند، که می‌توان از آن به‌عنوان فوتوکاتالیزور برای تخریب ترکیب‌های آلی استفاده کرد. برای مثال، زو و همکاران نانوذرات تک بلور پروسکایت BFO را ساختند که این نانوذرات کروی دارای قطر ۱۰-۵۰ نانومتر بودند و فعالیت فوتوکاتالیزوری کارآمد برای تخریب رودامین B در محلول آبی در معرض تابش نور مرئی نشان دادند [۳]. نیو و همکاران نیز نانوذرات BFO را ساختند که سرعت تخریب متیل نارنجی را در معرض تابش نور مرئی بهبود داد [۴].

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۶۳۱۰۸۷۷۰، نمابر: ۰۶۱۳۳۳۳۱۰۴۰، پست الکترونیکی: zargar@scu.ac.ir

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.2.11.7]

[DOI: 10.52547/ijcm.30.2.343]

گرافن از دگرشکل‌های کربنی با ساختار دو بعدی لانه زنبوری و ویژگی‌های بی مانندی از جمله رسانندگی الکتریکی بالا، عبور نور عالی، پایداری شیمیایی خوب و مساحت سطح ویژه بالا است. این ویژگی‌ها گرافن را به یک سطح آرمانی برای پذیرفتن بارهای الکتریکی تولید شده توسط فوتون و در نتیجه بهبود فرایندهای فوتوکاتالیزوری تبدیل کرده است [۵]. فوتوکاتالیزوری‌های برپایه ساختارهای سه بعدی گرافن از جمله هواژل گرافن که آن‌ها را به‌سادگی می‌سازند و به‌راحتی قابل بازیافت هستند، به‌دلیل وزن کم خود قابل تعلیق در محلول-های آبی بدون استفاده از نیروهای خارجی هستند. این ویژگی تضمین می‌کند که آنها نور خورشید را جذب و به‌طور مؤثر با مولکول‌های واکنش دهنده ارتباط برقرار کنند. افزون بر این، هواژل گرافن می‌تواند عملکرد کامپوزیت‌های فوتوکاتالیزوری را بهبود بخشد [۷،۶]. هواژل گرافن دارای ویژگی های فیزیکی و شیمیایی بی‌مانند است؛ نخست اینکه ساختار شبکه سه بعدی می‌تواند مسیرهای انتقال چند بعدی الکترون را فراهم کند که این امر بازدهٔ تفکیک حفره- الکترون را بهبود می‌بخشد [۸]. دوم اینکه یک ساختار متخلخل فوتوکاتالیزوری بر پایه هواژل گرافن مساحت سطح در دسترس را افزایش داده و بنابراین جذب سطحی واکنش دهنده‌ها افزایش می‌یابد. سوم اینکه ساختار متخلخل و سطح قابل تنظیم هواژل گرافن یک چارچوب آرمانی است و در اصل مانع تراکم زیرمجموعه‌ها شده و بنابراین سطح فوتوکاتالیزوری در معرض مکان‌های فعال بیشتری قرارمی‌گیرد [۹]. در سال‌های اخیر، کاربرد نانوکامپوزیت‌های هواژل گرافن چند منظوره به‌دلیل ویژگی های عالی مکانیکی و الکترونیکی مورد توجه قرار گرفته است. به‌نظر می‌رسد که کامپوزیت کردن هواژل گرافن با فریت‌ها گزینهٔ مناسبی به‌منظور بهبود ویژگی های فریت‌ها از جمله ویژگی فوتوکاتالیزوری آنها باشد. در این پژوهش، افزون بر ساخت هواژل نانو کامپوزیت گرافن/فریت بیسموت، ویژگی های مغناطیسی و توانایی این ماده در تخریب رنگ آبی متیل بررسی شد.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه برای ساخت ذرات فریت بیسموت، هواژل گرافن و نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت شامل پودر گرافیت با جرم مولی g/mol ۱۲٫۰۱ ساخت شرکت مرک آلمان، اسید هیدروکلریک (HCl) با جرم مولی g/mol ۳۶٫۴۶، اسید سولفوریک (H_2SO_4) با جرم مولی ۹۸٫۰۸ از شرکت مرک، نیترات سدیم ($NaNO_3$) با جرم مولی g/mol ۸۴٫۹۹ ساخت شرکت مرک، پرمنگنات پتاسیم ($KMnO_4$) با جرم مولی g/mol ۱۵۸٫۰۳۴ ساخت شرکت سامچون کره جنوبی، پراکساید هیدروژن (H_2O_2) با جرم مولی g/mol ۳۴٫۰۱۴۷، نیترات بیسموت ($Bi(NO_3)_3.5H_2O$) با جرم مولی g/mol ۴۸۵، نیترات آهن($Fe(NO_3).9H_2O$) با جرم مولی g/mol ۴۰۴ از شرکت مرک آلمان و هیدروکسید پتاسیم (KOH) با جرم مولی mg/ml ۵۶ بودند.

نخست ذرات فریت بیسموت به روش گرمابی سنتز شدند. برای این منظور، ۴۰ml از محلول هیدروکسید پتاسیم ۴ مولار روی همزن مغناطیسی به مدت ۱۵ min قرار داده شد. در ادامه با در نظر گرفتن نسبت‌های یک به یک، نیترات بیسموت و نیترات آهن ۰٫۲ مولار به‌محلول هیدروکسید پتاسیم اضافه گردید و برای ۳۰min دیگر همزده شد. پس از ۳۰min قرار گرفتن زیر امواج فراصوت، محلول به اتوکلاو با گنجایش cc ۱۰۰ منتقل و در کوره به مدت ۶ ساعت در دمای °C ۲۲۰ گرمادهی شد. این فراورده با آب و اسید استیک رقیق ۵ بار شستشو داده شد و سرانجام رسوب به‌دست آمده درون کوره در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت گرمادهی شد [۱۰].

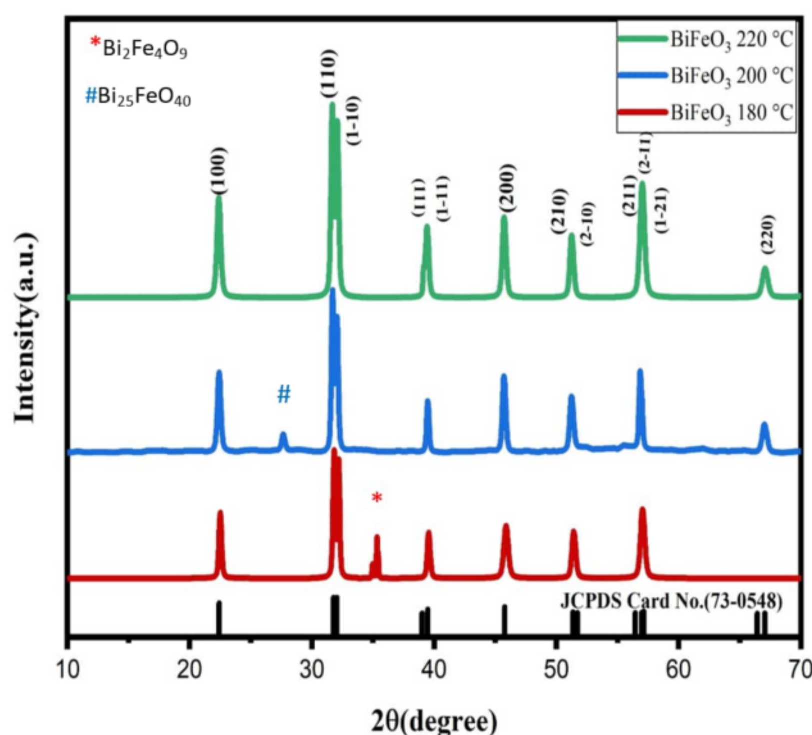
اکسید گرافن (GO) از پودر گرافیت طبیعی به‌روش هامرز سنتز شد [۱۱]. به‌منظور تهیه نانوکامپوزیت هیدروژل گرافن/فریت بیسموت، به‌محلول ۷۰ml اکسید گرافن ۴ مولار، پودر ذرات فریت بیسموت با غلظت‌های ۰٫۲، ۰٫۵ و ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر اضافه شد و به مدت ۲۴ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا محلول همگن به‌دست آید. محلول این نانوکامپوزیت‌ها برای سه ساعت در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. در ادامه به‌منظور تشکیل هیدروژل، این محلول درون کوره با دمای ۱۸۰°C در مدت زمان ۱۲ساعت گرمادهی شد. هیدروژل تشکیل شده به روش انجمادی خشک شد. ساختار بلوری ذرات فریت بیسموت و نانو کامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت با الگوهای پراش پرتوی ایکس (XRD) ثبت شده با دستگاه PW-1840 و تابش تکفام Cu-Kα در گستره زاویه‌ای (2θ) ۱۰ تا ۷۰ درجه و با گام های ۰٫۰۲° در دمای اتاق شناسایی شد. به‌منظور تعیین ثابت‌های شبکه و بررسی فاز ناخالصی از نرم افزارهای X'pert High Score

استفاده شد. اندازه و ریخت‌شناسی ذرات با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدلLeo 1455_vp بررسی گردید. برای مشاهده ساختار کامپوزیت ذرات فریت بیسموت با هواژل گرافن از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. به‌منظور اطمینان از تشکیل ساختار پروسکایت ذرات فریت بیسموت و احیاء شدن اکسید گرافن پس از گرمادهی از طیف-سنج تبدیل فوریه فراسرخ (FT-IR) مدل OMEN/MB102 ساخت شرکت ABB استفاده گردید. ویژگی های مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده با مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) در دمای اتاق بررسی شد. در پایان میزان توانایی تخریب ترکیب‌های الی توسط هواژل‌های ساخته شده طی فرایند فوتوکاتالیزوری با طیف‌سنج فرابنفش-مریی (UV-Vis) در دانشگاه شهید چمران اهواز بررسی گردید. منبع نور یک لامپ زنون با توان ۱۰۰ وات بود. رنگ آبی متیل با غلظت ۲۰ppm برای بررسی قدرت تجزیه نوری ترکیب‌های BFO و نانو کامپوزیت‌های هواژل گرافن/فریت بیسموت انتخاب شد. پیش از آزمایش‌های فوتوکاتالیزوری، نمونه‌هایی با غِلظت‌های مختلف فریت بیسموت به مدت ۲ ساعت در تاریکی در محلول ۱۰۰ml آبی متیل با غلظت ۲۰ppm غوطه ور شدند تا به‌تعادل جذب و واجذب برسند و سپس به طور مداوم به مدت ۳ ساعت زیر تابش نور مرئی قرار گرفتند.

بحث

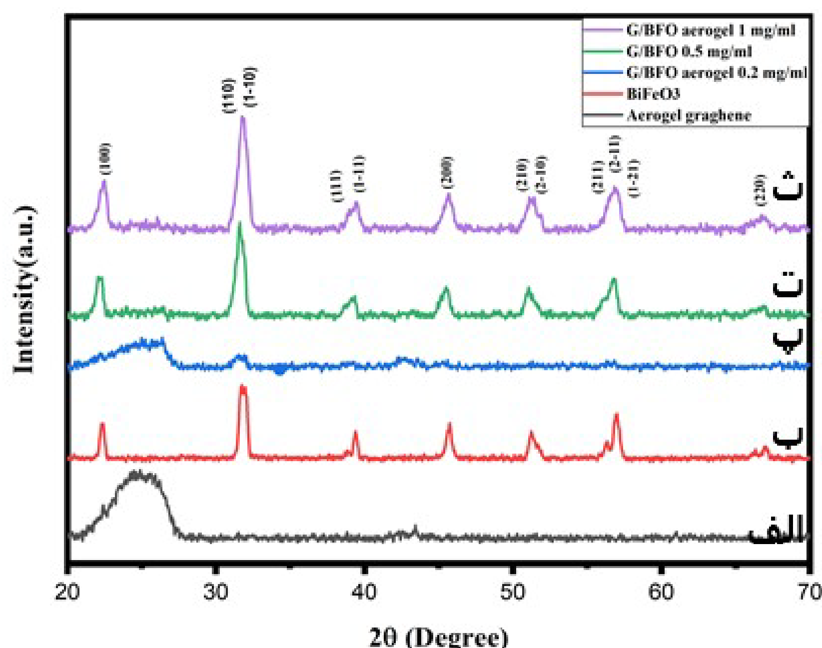
بررسی الگوهای XRD

شکل ۱ الگوی پراش پرتوی ایکس ذرات فریت بیسموت در دماهای متفاوت ۲۰۰، ۱۸۰و۲۲۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می-دهد. این الگوها با اطلاعات کارت استاندارد JCPDS 01-73-0548 با ثابت شبکه سه‌گوشی R (لوزی‌رخ) a= ۳٫۹۶۲۰Å و حجم ۶۲٫۱۹$Å^3$ مقایسه شدند و مشخص گردید که فریت بیسموت در دماهای ۱۸۰ و ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌خوبی متبلور نشده و دارای فاز ناخالصی است. این در حالی است که فاز فریت بیسموت خالص با ساختار سه‌گوشی R در دمای °C ۲۲۰ به‌خوبی متبلور می‌شود. در این الگو، هیچ قله‌ای مربوط به ناخالصی‌های $Bi_2Fe_4O_9$ و $Bi_{25}FeO_{40}$ دیده نشد. در ادامه به‌منظور تهیه نانو کامپوزیت هواژل گرافن/ فریت بیسموت از ذرات فریت بیسموت تهیه شده در دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد [۹].



شکل۱ الگوی پراش پرتوی ایکس ذرات فریت بیسموت در دماهای مختلف.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.2.11.7]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.2.343]



شکل۲ الگوهای پراش پرتوی ایکس نانو کامپوزیت‌های تهیه شده با غلظت‌های متفاوت فریت بیسموت.

شکل۲ الگوی پراش پرتوی ایکس نانوکامپوزیت هواژل‌های تهیه شده با غلظت‌های متفاوت فریت بیسموت را نشان می‌دهد. قله مشخص در ۳۳/۱۱ درجه نشان می‌دهد که BFO دارای ساختار سه‌گوشی R (لوزی رخ) از نوع پروسکایت بوده که به‌خوبی متبلور شده است. با کامپوزیت کردن فریت بیسموت با غلظت کم ۰/۲ mg/ml با گرافن، شدت قله‌ها بسیار کم شده و در نتیجه فاز فریت بیسموت به‌خوبی تشکیل نشده است. قله پهن در ۲۴/۸ درجه مربوط به هواژل گرافن است. به‌طور کلی، تشکیل ذرات مکعبی فریت بیسموت نیاز به‌محیط قلیایی کامل دارد. افزودن اکسید گرافن باعث از بین رفتن محیط قلیایی برای رشد ذرات فریت بیسموت می‌شود، اما با افزایش غلظت فریت بیسموت بلورینگی نمونه افزایش یافته و قله‌های مربوط به فریت بیسموت با شدت بیشتری نمایان می‌شود [۱۱].

بررسی تصویرهای SEM

اثر کامپوزیت کردن فریت بیسموت با هواژل گرافن بر ساختار با استفاده از تصویرهای SEM بررسی شدند. شکل‌های ۳ (الف تا پ) تصویرهای SEM سه نمونه هواژل را نشان می‌دهد. ورقه‌های اکسید گرافن کاهش یافته از روش‌های مختلف از جمله پیوندهای هیدروژنی و نیروهای واندروالس برای ایجاد ساختار سه بعدی باهم پیوند خورده‌اند. منافذ باز بسیاری دیده می‌شوند که باعث کاهش چگالی هواژل گرافن کامپوزیت شده نسبت به هواژل گرافن تنها شده است.

چگالی هواژل گرافن با غلظت GO اولیه ۴ mg/ml حدود ۴۴ mg/cm^3 با تخلخل حدود ۹۸ درصد به‌دست آمد این در حالیست که چگالی نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت با غلظت فریت بیسموت ۰/۲mg/ml درحدود ۲۷ mg/cm^3 با تخلخل ۹۸ درصد، و با غلظت فریت بیسموت ۰/۵ mg/ml حدود ۳۲ mg/cm^3 با تخلخل ۹۹ درصد و با غلظت فریت بیسموت ۱mg/ml حدود ۳۵ mg/cm^3 با تخلخل ۹۸ درصد شد. شکل ۳ ت تصویر SEM ذرات فریت بیسموت سنتز شده در دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. با اندازه‌گیری اندازه ذرات با نرم‌افزار Digimizer، متوسط اندازه ذرات فریت بیسموت ۴۱۸ nm به‌دست آمد.

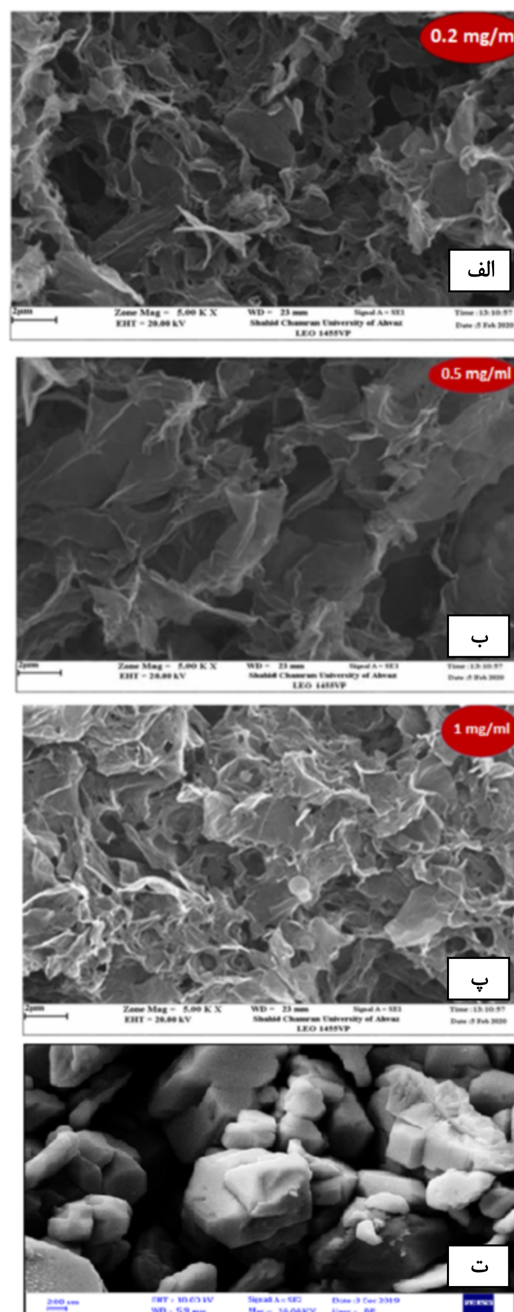
بررسی تصویرهای TEM

شکل ۴ تصویرهای TEM سه نمونه ذرات فریت بیسموت در ساختار هواژل گرافن را در مقیاس‌های مختلف نشان می‌دهد. ذرات فریت بیسموت پراکنده شده بر صفحه‌های گرافن و تشکیل نانو کامپوزیت گرافن/فریت بیسموت به‌عنوان یک ساختار بی‌مانند به خوبی دیده می‌شود. کاهش انباشتگی و به هم چسبیدن ذرات مغناطیسی فریت بیسموت به هم، نشان دهنده اثر بخشی واکنش بین فریت بیسموت و اکسید گرافن

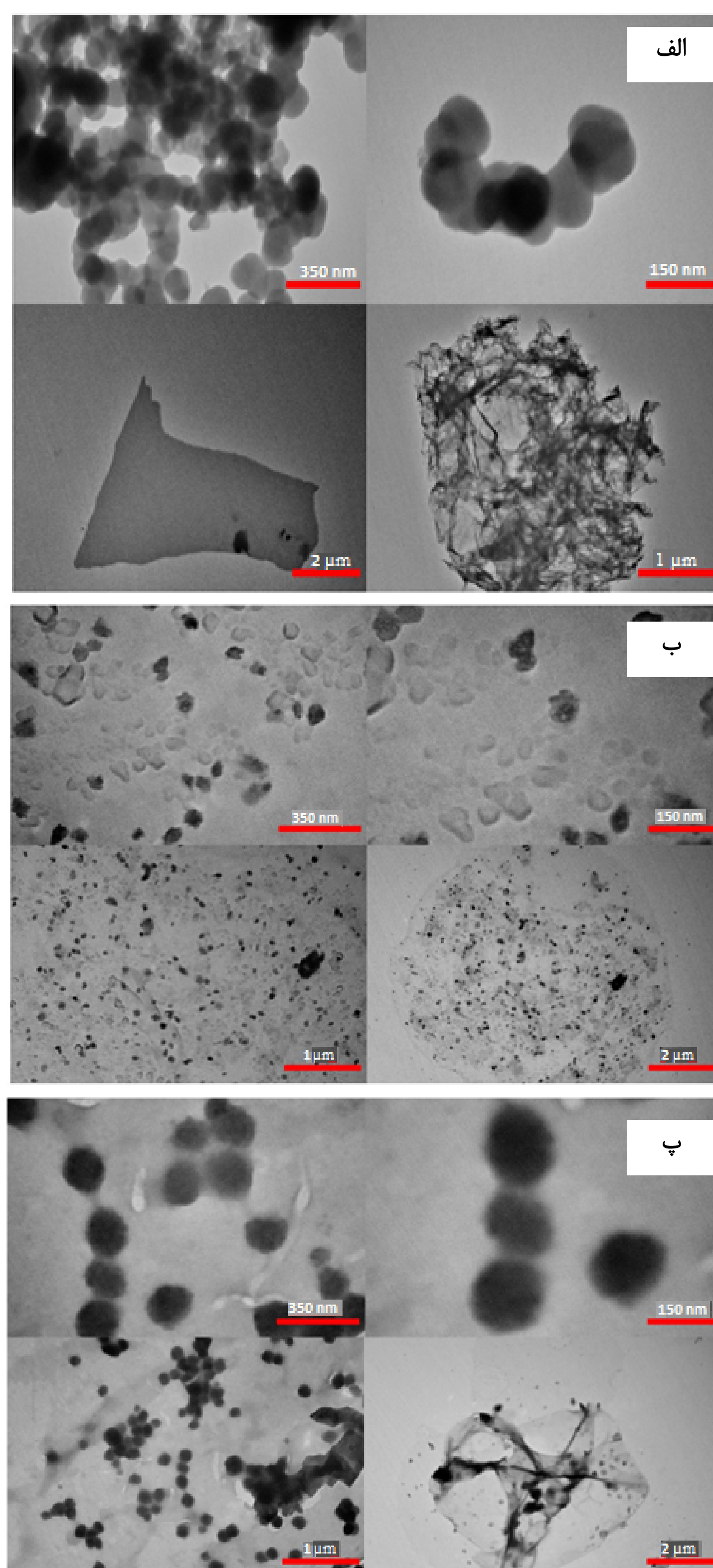
[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.2.11.7]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.2.343]

طی سنتز است. ذرات فریت بیسموت به‌شکل کروی دیده می‌شوند. ذرات، به‌علت مغناطیسی بودن با افزایش غلظت در کنار هم انباشته می‌شوند. گفتنی است که توزیع ذرات در سطح اکسید گرافن باعث کاهش هرچه بیشتر اکسید گرافن به شیوه خودسامانی شده و در نتیجه دیواره‌های منافذ نازک‌تری ایجاد می‌شود و درپی آن چگالی کاهش می‌یابد [۱۱].

کوچک شدن اندازه ذرات فریت بیسموت دیده شده در تصویرهای TEM نسبت به ذرات در شکل ۳ ت را می‌توان به‌دلیل شکسته‌شدن خوشه‌های فریت بیسموت و تشکیل نانوذرات از آنها در فرایند نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت در نظر گرفت. با اندازه‌گیری اندازه ذرات با نرم‌افزار Digimizer، متوسط اندازه نانوذرات در نمونه‌های نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت حدود ۳۸ nm به‌دست آمد.



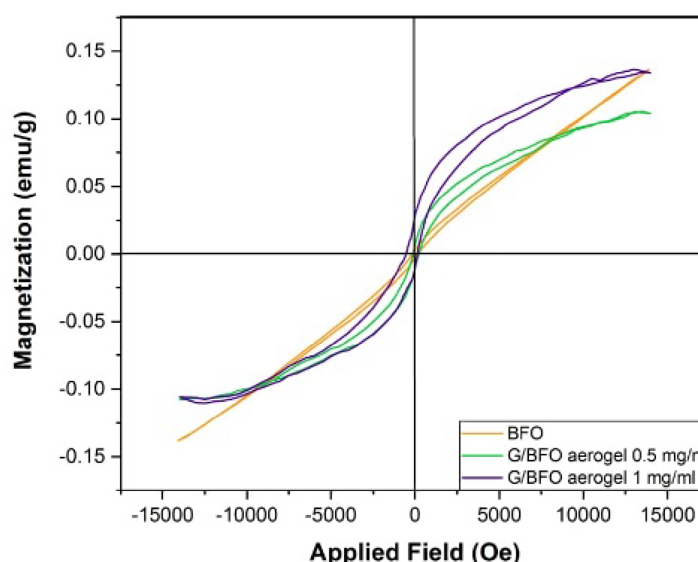
شکل ۳ تصویرهای SEM سه نمونه نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت ساخته شده با غلظت‌های مختلف الف) ۰٫۲mg/ml، ب) ۰٫۵mg/ml، پ) ۱ mg/ml فریت بیسموت و ت) ذرات فریت بیسموت.



شکل ۴ تصویرهای در مقیاس‌های مختلف میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت با غلظت‌های مختلف الف) ۰٫۲mg/ml، ب) ۰٫۵mg/ml و پ) ۱ mg/ml فریت بیسموت.

بررسی منحنی‌های پسماند VSM

شکل ۵ نمودارهای به دست آمده از مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی را نشان می‌دهد. مغناطش در ۱۲۰۰۰ ارستد (Ms)، مغناطش مانده (Mr) و وادارندگی مغناطیسی (Hc) ذرات فریت بیسموت و نانو کامپوزیت‌های هواژل گرافن/فریت بیسموت در جدول ۱ آمده است. در این گستره از میدان اعمال شده، مغناطش ذرات فریت بیسموت اشباع نمی‌شود. ذرات فریت بیسموت ویژگی های فرومغناطیسی ضعیفی از خود نشان می‌دهند. مقادیر کم به‌دست آمده برای بیشترین مغناطش و میدان وادارندگی مربوط به فریت بیسموت، از مشخصه‌های معمول یک ماده مغناطیسی نرم است. Ms نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت با غلظت ۰/۵ mg/ml نسبت به‌ذرات فریت بیسموت کاهش یافته است؛ نانو صفحه‌های هواژل گرافن غیرمغناطیسی هستند و از آنجا که پس از کامپوزیت شدن با ذرات فریت بیسموت، جرم یک ماده غیرمغناطیسی افزایش یافته است و ذرات بین صفحه‌های هواژل گرافن قرار گرفته‌اند، مغناطش ذرات پس از کامپوزیت شدن با هواژل گرافن کاهش یافته است. همچنین دلیل دیگری که می‌تواند در کاهش مغناطش مؤثر باشد، کاهش اندازه خوشه ذرات توزیع ذرات بر سطح هواژل گرافن و نامکن بودن انباشت آنهاست. مغناطش نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت با غلظت ۱mg/ml نسبت به نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت با غلظت ۰/۵mg/ml، به‌دلیل افزایش جرم ذرات مغناطیسی فریت بیسموت افزایش یافته است. در کامپوزیت ذرات فریت بیسموت با گرافن، پیوندهای واندروالسی ذرات BFO با سطوح گرافن، احتمال تغییر انرژی سیستم و در نتیجه کار انجام شده توسط ذرات فریت بیسموت به‌منظور جابه‌جا کردن دیواره‌های گرافن را به‌وجود می‌اورد. این فرایند موجب می‌شود تا نانوکامپوزیت‌های تهیه شده نسبت به‌ذرات فریت بیسموت دارای میدان وادارندگی بزرگتری باشند [۱۲].



شکل ۵ منحنی‌های پسماند نمونه‌های فریت بیسموت و نانو کامپوزیت‌ها با غلظت‌های ۰/۵ و ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر فریت بیسموت.

جدول ۱ نتایج برامده از نمودار VSM نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با غلظت‌های متفاوت فریت بیسموت.

نمونه	M_r (emu/g)	M_s (emu/g)	H_c (O_e)
BFO خالص	۰/۰۰۱	۰/۱۳۷	۱۵۰
G/BFO aerogel 0.5mg/ml	۰/۰۰۷	۰/۱۰۴	۲۳۱
G/BFO aerogel 1mg/ml	۰/۰۲۸	۰/۱۳۶	۳۰۰

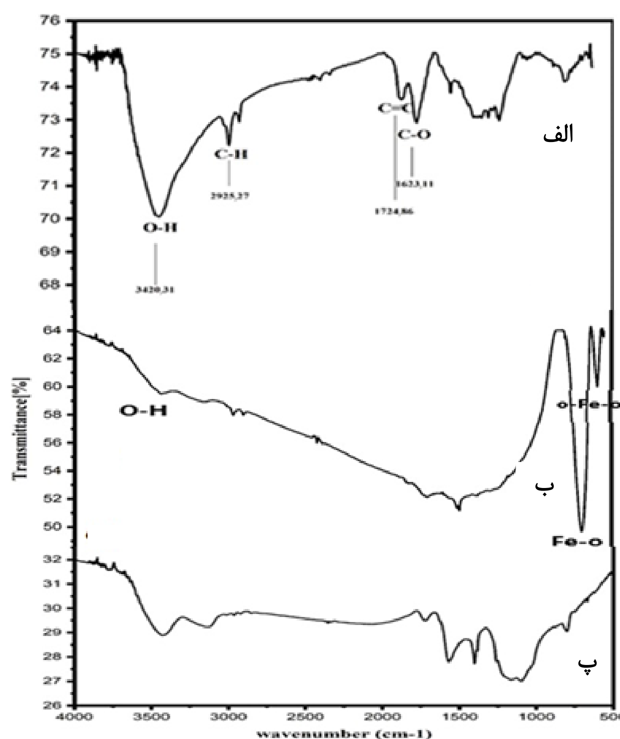
[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.2.11.7]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.2.343]

بررسی طیف‌های FT-IR

شکل ۶ الف طیف FT-IR اکسید گرافن را نشان می‌دهد. قله جذبی قوی در حدود $۳۴۰۰\ cm^{-1}$ متناظر با ارتعاش‌های کششی O-H است؛ حضور این ارتعاش‌ها در سطح اکسید گرافن نشان دهنده اکسید شدن گرافن است. دو قله موجود در حدود ۱۷۴۰ و $۱۶۲۰ cm^{-1}$ به‌ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی C=O و ارتعاش‌های آروماتیک C=C حلقوی هستند. قله پیرامون $۱۴۳۰\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های کششی C-O است [۱۳]. شکل ۶ ب طیف FT-IR ذرات BFO ساخته شده به‌روش گرمابی را نشان می‌دهد که دارای قله‌ای اساسی در گستره ۴۰۰ تا $۶۰۰ cm^{-1}$ است. ارتعاش‌های پیوند فلز با دهنده‌های اکسیژنی و نیتروژنی به‌طور معمول در طیف فروسرخ زیر $۶۰۰\ cm^{-1}$ رخ می‌دهد که به‌علت سنگینی پیوندها در گستره انرژی بالا دیده می‌شوند. دو قله دیده شده در ۵۵۳٫۳۰ و $۴۴۹٫۵۸\ cm^{-1}$ به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی Fe-O و ارتعاش‌های خمشی O-Fe-O هستند که از مشخصه‌های گروه هشت وجهی FeO_6 در سیستم‌های پروسکایت است. نوار ظاهر شده در $۳۵۰۰\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های OH است، البته به‌علت پهن بودن آن، می‌توانند با نوار NH هم پوشی کرده باشد. از طرفی، نیترات جذب شده بر سطح نیز ارتعاش‌هایی در حدود cm^{-1} ۱۳۳۴-۱۱۶۲-۸۸۵-۸۰۶ نشان می‌دهد. ارتعاش‌های کششی نیترات را می‌توان در گستره $۱۱۶۲\text{-}۱۰۶۰\ cm^{-1}$ مشاهده کرد [۹]. شکل۶ پ مربوط به نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت با غلظت فریت بیسموت ۱ mg/ml است. دیده می‌شود که پس از واکنش گرمایی، قله‌های نشان دهنده اکسید شدن گرافن در طیف FT-IR اکسید گرافن حذف شده‌اند و یا شدت آنها کاهش یافته است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که اکسید گرافن احیاء شده است.

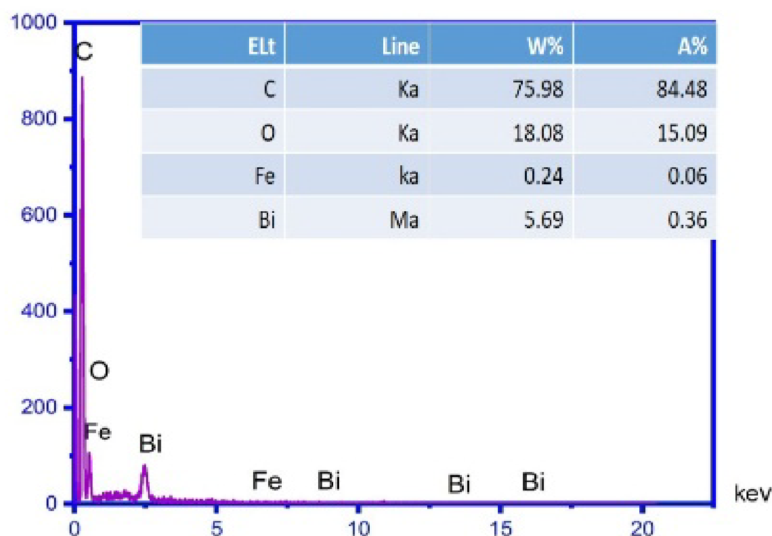
بررسی طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتوی ایکس

به‌منظور اطلاع دقیق‌تر از عناصر موجود در نمونه‌های نانو کامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت، آنها با طیف‌سنج پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (EDX) بررسی شدند. چنان که در شکل ۷ دیده می‌شود، قله‌های عناصر Bi و Fe و O و C در ساختار نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت با غلظت ۱میلی گرم بر میلی لیتر فریت بیسموت ظاهر شده‌اند که مربوط به ساختار $BiFeO_3$ و هواژل گرافن هستند؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نمونه‌ها تقریباً بدون ناخالصی هستند.



شکل ۶ طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ الف) اکسید گرافن، ب) فریت بیسموت و پ) نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت با غلظت فریت بیسموت ۱mg/ml.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.2.11.7]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.2.343]



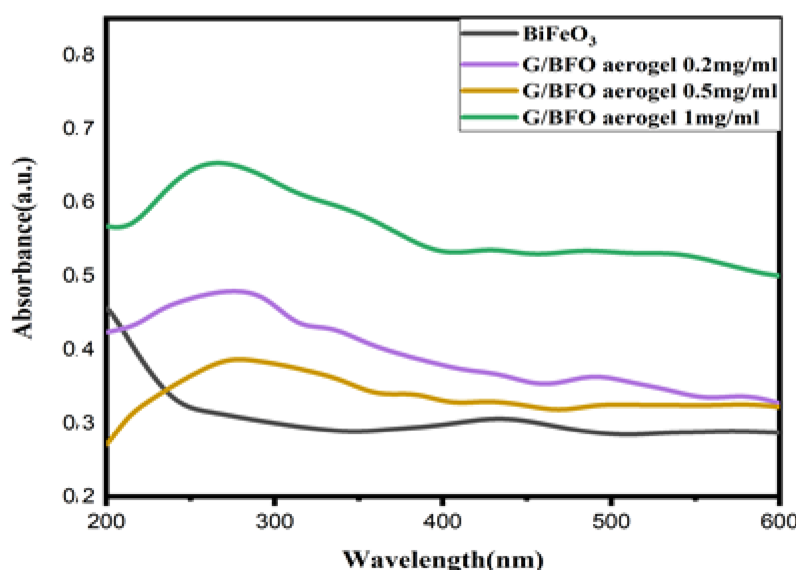
ELt	Line	W%	A%
C	Ka	75.98	84.48
O	Ka	18.08	15.09
Fe	ka	0.24	0.06
Bi	Ma	5.69	0.36

شکل ۷ طیف EDX نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت با غلظت ۱mg/ml فریت بیسموت و عناصر Bi, Fe, O, C در آن.

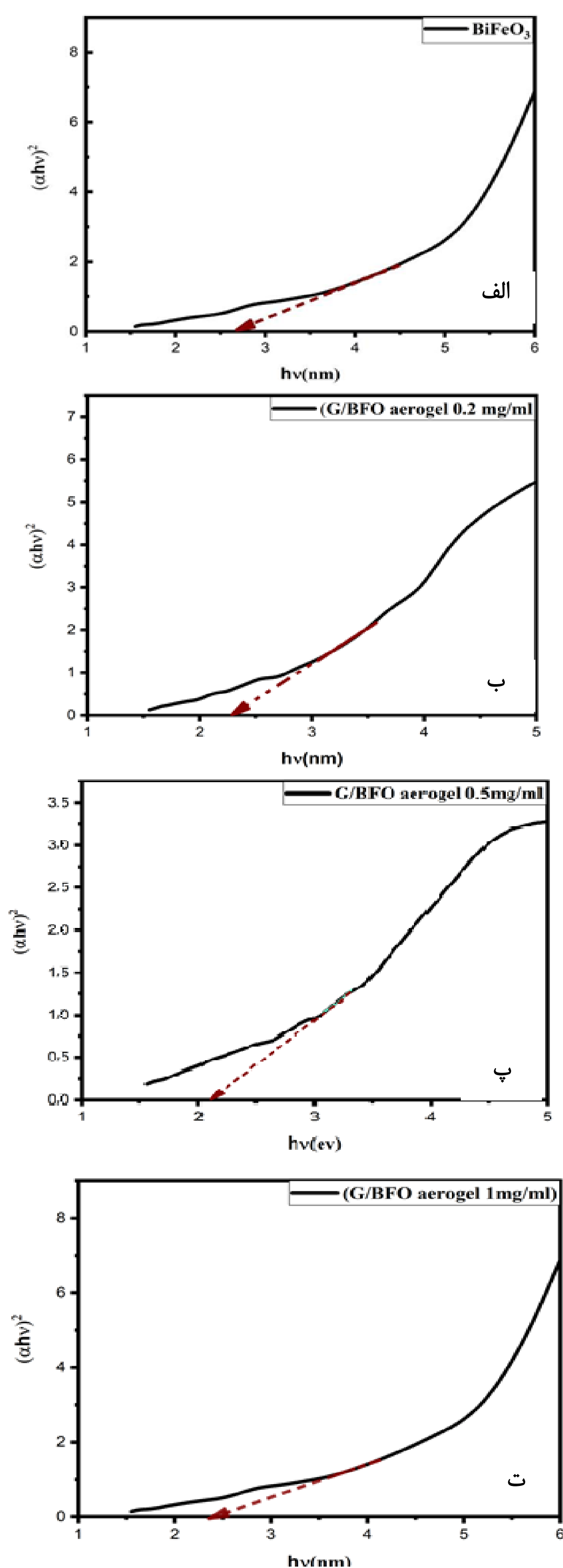
بررسی طیف سنجی فرابنفش-مرئی

چنان که در شکل ۸ دیده می‌شود، فریت بیسموت در ۴۳۰nm قله جذبی ضعیفی دارد. با کامپوزیت شدن فریت بیبسموت با هواژل گرافن، طیف جذبی (α) در گستره ۲۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر قابل مشاهده است. کامپوزیت کردن بر توانایی جذب فریت بیسموت در این گستره اثر دارد. موجهایی که جذب در آن‌ها رخ می‌دهد به‌سمت طول موج‌های کوچک‌تر جابه‌جا شده‌اند که این دلیلی بر کاهش اندازهٔ ذرات پس از کامپوزیت شدن با هواژل گرافن است [۱۱].

مقدار گاف انرژی نمونه‌های تهیه شده براساس رابطه تاک و نمودارهای تغییرات $(\alpha h\upsilon)^2$ نسبت به انرژی فوتون فرودی $(\alpha h\upsilon)^2$ تعیین شد (شکل ۹). به این ترتیب، گاف انرژی ذرات فریت بیسموت، نانوکامپوزیت‌های هواژل گرافن/فریت بیسموت با غلظت‌های مختلف فریت بیسموت ۰٫۲، ۰٫۵ و ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر به‌ترتیب ۲٫۷، ۲٫۳، ۲٫۱ و ۲٫۴ الکترون‌ولت به دست آمد. علت تغییر انرژی گاف نواری نمونه‌های کامپوزیت اثر متقابل مواد بر هم به‌دلیل برهم‌کنش واندروالس بین اجزاء کامپوزیت است.



شکل ۸ طیف فرابنفش-مرئی ذرات فریت بیسموت و نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت با غلظت‌های متفاوت فریت بیسموت .



شکل ۹ نمودار تغییرات $(\alpha h\upsilon)^2$ نسبت به انرژی فوتون برای الف) ذرات فریت بیسموت، ب) نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت با غلظت mg/ml ۰٫۲، پ) نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت با غلظتmg/ml ۰٫۵ و ت) نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت با غلظت ۱mg/ml.

بررسی نتایج فوتوکاتالیزوری

اساس واکنش‌های فوتوکاتالیزوری ایجاد یک زنجیره انتقال بین الکترون و حفره است. انجام واکنش فوتوکاتالیزوری شامل ۴ مرحله است : (۱) جذب انرژی نور برای تولید جفت‌های الکترون - حفره، (۲) جدایی بارهای برانگیخته شده، (۳) انتقال حفره- الکترون به سطح فوتوکاتالیزور و (۴) استفاده از بارهای موجود در سطح واکنش‌های اکسایش- کاهش.

بخش بزرگی از جفت‌های الکترون- حفره در مسیر حرکت یا در سطح باز ترکیب شده و انرژی جذب شده توسط الکترون به‌صورت گرما آزاد می‌شود. هواژل گرافن به‌دلیل داشتن مساحت سطح زیاد با جداسازی بارهای ایجاد شده آهنگ بازترکیب الکترون- حفره را کاهش می‌دهد.

شکل ۱۰ میزان تجزیه رنگ آبی متیل توسط ذرات فریت بیسموت و نانو کامپوزیت‌های با غلظت‌های متفاوت فریت بیسموت را نشان می‌دهد که C و C_0 به‌ترتیب بیانگر غلظت آلاینده در زمان t و غلظت اولیه آلاینده هستند. با توجه به نتایج به‌دست آمده، به‌دلیل بی اثر بودن آزمایش نورکافت، از به‌حساب آوردن آن در فرایند فوتوکاتالیزوری صرف‌نظر شد. چنان که از شکل ۱۰ دیده می‌شود، بیشترین میزان تجزیه رنگ آبی متیل در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه مربوط به نانوکامپوزیت هواژل گرافن/کامپوزیت0.5 mg/ml نسبت به غلظت‌های متفاوت فریت بیسموت در نانوکامپوزیت‌هاست.

نتایج نشان می‌دهند که کامپوزیت کردن اکسید گرافن با ذرات فریت بیسموت موجب کاهش گاف نوار انرژی می‌شود. از آنجا که پاسخ به نور کامپوزیت‌ها در گستره نور مرئی است، در شرایط یکسان بودن شدت نور تابیده شده، میزان جدایی الکترون- حفره در هواژل نانوکامپوزیت گرافن /فریت بیسموت ۰/۵mg/ml بیشینه است. افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌ها نسبت به ذرات خالص فریت بیسموت در گستره نور مرئی را می‌توان به‌مساحت سطح ویژه بزرگ و ساختار سه بعدی هواژل گرافن نسبت داد که می‌تواند مسیرهای انتقال بیشتری را برای الکترون‌ها فراهم آورد و به‌طور مؤثر میزان جدایی الکترون و حفره های ایجاد شده را بهبود ببخشد.

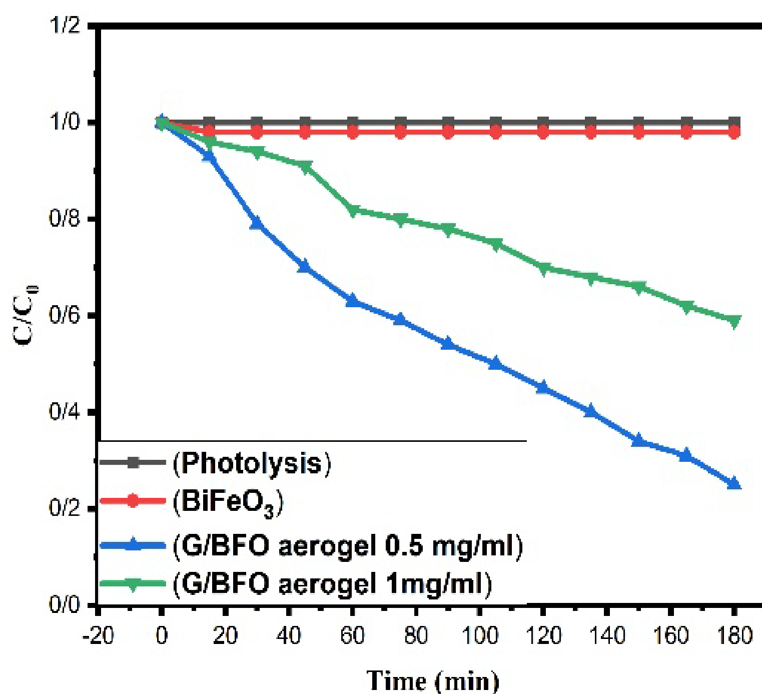
به‌منظور بررسی پویایی آزمایش، نخست مدل ریاضی لانگمور- هینشلورد تعریف می‌شود. این مدل با در نظر گرفتن وابستگی آهنگ واکنش به غلظت آلاینده، از ساده‌ترین مدل‌های ریاضی است که نتایج تجزیه فوتوکاتالیزوری بسیاری از مواد آلی با آن همخوانی دارد. بر اساس این مدل، آهنگ تجزیه فوتوکاتالیزوری آلاینده را می‌توان به‌صورت زیر نوشت.

$$-\text{Ln}\ c/c_0=kt$$

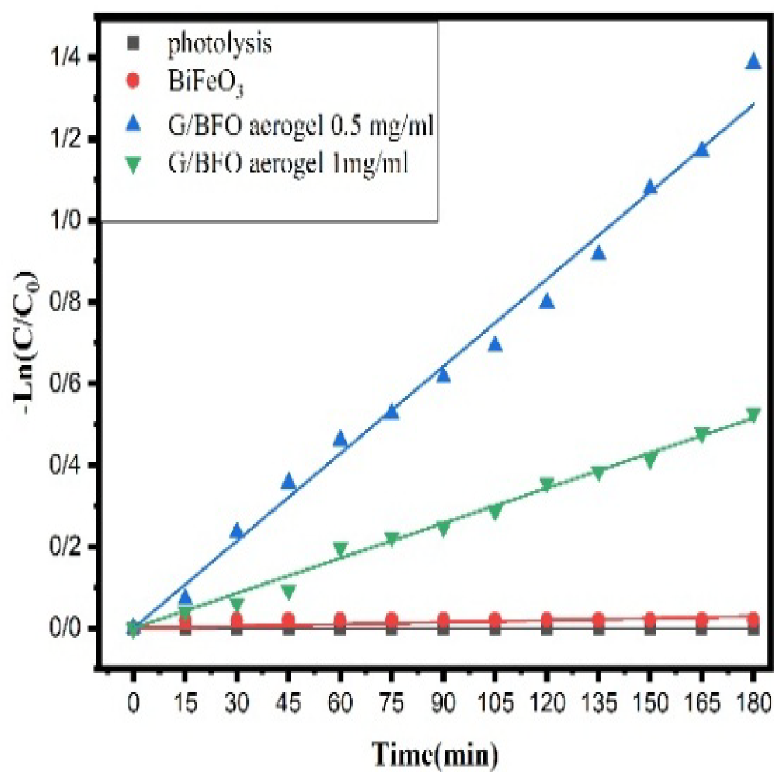
بر این اساس، تغییرات لگاریتمی غلظت آلاینده با زمان خطی است و شیب آن آهنگ تجزیه رنگ (k) را نشان می‌دهد که افزایش آن به‌معنای افزایش سرعت واکنش است. شکل ۱۱ تغییرات لگاریتمی غلظت نسبی آبی متیل با زمان تابش نور مرئی را نشان می‌دهد. ثابت آهنگ تجزیه رنگ آبی متیل توسط نانو کامپوزیت‌های تهیه شده نشان می‌دهد که بیشترین آهنگ تجزیه رنگ مربوط به نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت با غلظت ۰/۵ mg/ml است، زیرا هواژل نانوکامپوزیت فریت بیسموت با غلظت ۰/۵mg/ml دارای کمترین چگالی و بیشترین تخلخل در میان نمونه‌های سنتز شده است، این دو عامل موجب می‌شوند که مساحت سطح بیشتری در دسترس بوده و در پی آن جذب سطحی واکنش دهنده ها افزایش یابد و در نتیجه سطح فوتوکاتالیزوری در معرض مکان‌های فعال بیشتری قرار گیرد.

البته، پژوهش‌ها نشان داده‌اند که کامپوزیت کردن مواد با گرافن، برای مثال کامپوزیت TiO_2 با نانوورقه‌های اکسید گرافن، می‌تواند گاف نواری را از حدود ۳/۲ تا ۲ eV کاهش دهد. [۱۴]. بنابراین تغییر انرژی گاف اپتیکی نواری در نمونه‌های کامپوزیتی قابل توجیه است. افزون بر آن با توجه به شکل ۹، نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت با غلظت ۰/۵mg/ml دارای کمترین انرژی گاف اپتیکی در میان نمونه‌های ساخته شده است؛ بنابراین در مدت زمان معین، نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت با غلظت ۰/۵mg/ml در تجزیه ترکیب آلی سریع‌ترین و بهترین عملکرد را دارد.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.2.11.7]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.2.343]



شکل ۱۰ نمودارهای (C/C_0) نسبت به زمان تابش نور مرئی برای رنگ آبی متیل در حضور ذرات فریت بیسموت و کامپوزیت‌های تهیه شده با غلظت‌های متفاوت فریت بیسموت.



شکل ۱۱ پیروی تجزیه فوتوکاتالیزوری رنگ آبی متیل از اصل لانگموير-هینشلورد در حضور ذرات فریت بیسموت و نانو کامپوزیت‌های تهیه شده با غلظت‌های متفاوت فریت بیسموت

برداشت

هواژل گرافن و ذرات فریت بیسموت و هم‌چنین هواژل گرافن/فریت بیسموت به‌روش گرمابی تهیه شدند. کامپوزیت شدن فریت بیسموت با هواژل گرافن موجب کاهش چگالی هواژل گرافن و کاهش اندازه ذرات فریت بیسموت شد. مغناطش بیشینه نمونه‌های کامپوزیت شده نسبت به ذرات فریت کاهش یافت. گاف انرژی نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت با غلظت فریت بیسموت ۰٫۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر نسبت به‌دیگر نمونه‌ها کمترین است. میزان تخریب رنگ آبی متیل طی فرایند فوتوکاتالیزوری برای نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت بسیار بیشتر از ذرات فریت بیسموت خالص بود، که دلیل این امر ساختار هواژل گرافن است. نانوکامپوزیت هواژل گرافن/فریت بیسموت با مقدار فریت بیسموت ۰٫۵ mg/ml بیشترین میزان تخریب رنگ آبی متیل را نتیجه داد.

قدردانی

نویسندگان این مقاله از دانشگاه شهید چمران اهواز برای حمایت از این پژوهش با پژوهانه به شماره SCU.SP1400.559 قدردانی می‌کنند.

مراجع

[1] Goldman A., *Modern ferrite technology*: Springer Science & Business Media, (2006).

[2] Salje E. K., Hayward S. A., Lee W. T., *"Ferroelastic phase transitions: structure and microstructure"*, Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography, 61, 3-18, (2005).

[3] Ponraj C., Vinitha G., Daniel J., *"A review on the visible light active BiFeO3 nanostructures as suitable photocatalyst in the degradation of different textile dyes"*, Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 7, 110-120, (2017).

[4] Niu F., Gao T., Zhang N., Chen Z., Huang Q., Qin L., *et al.*, *"Hydrothermal synthesis of BiFeO3 nanoparticles for visible light photocatalytic applications,"* Journal of nanoscience and nanotechnology, 15, 9693-9698, (2015).

[5] Subramoney S., *"Science of fullerenes and carbon nanotubes. By MS Dresselhaus*", G. Dresselhaus, and PC Eklund, XVIII, 965 pp., Academic press, San Diego, CA 1996, hardcover, ISBN 012-221820-5," Advanced Materials, 9, 1193-1193, (1997).

[6] Li J., Xu J., Xie Z., Gao X., Zhou J., Xiong J., *et al.*, *"Diatomite-Templated Synthesis of Freestanding 3D Graphdiyne for Energy Storage and Catalysis Application"*, Advanced Materials, 30. 1800548, (2018).

[7] Chen F., Li S., Chen Q., Zheng X., Liu X., Fang S., *"3D graphene aerogels-supported Ag and Ag@ Ag3PO4 heterostructure for the efficient adsorption-photocatalysis capture of different dye pollutants in water"*, Materials Research Bulletin, 105, 334-341, (2018).

[8] Hao C., Xiang J., Hou H., Lv W., Lv W., Hu W., *et al.*, *"Photocatalytic performances of BiFeO3 particles with the average size in nanometer, submicrometer, and micrometer"*, Materials Research Bulletin, 50, 369-373, (2014).

[9] Chen C., Cheng J., Yu J., Che L., Meng Z., *"Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites"*, Journal of Crystal Growth, 291, 135-139, (2006).

[10] Park S., Ruoff R. S., *"Chemical methods for the production of graphenes"*, Nature nanotechnology, 4. 217, (2009).

[11] Li J., Wang Y., Ling H., Qiu Y., Lou J., Hou X., *et al.*, *"Significant enhancement of the visible light photocatalytic properties in 3D BiFeO3/graphene composites"*, Nanomaterials, 9. 65, (2019).

[12] Kusumawati R., "*Synthesis and Characterization of Fe3O4@ rGO Composite with Wet-Mixing (ex-situ) Process,"* in Journal of Physics Conference Series, 012048,(2019).

[13] Bera M., Gupta P., Maji P. K., *"Facile one-pot synthesis ofgraphene oxide by sonication assisted mechanochemical approach and its*

[14] Timoumi A., *"Reduction Band Gap Energy of TiO_2 Assembled with Graphene Oxide Nanosheets",* Graphene, 7, 31-38 (2018).

*surface chemistry",*Journal of nanoscience and nanotechnology*,* 18, 902-912, (2018).